

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

METHOD OF GROWING INDIUM GALLIUM NITRIDE SEMICONDUCTOR

Patent Number: JP6196757
Publication date: 1994-07-15
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others: 01
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP6196757
Application Number: JP19930106555 19930507
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00; H01L21/205; H01L29/205
EC Classification:
Equivalents: JP2751963B2

Abstract

PURPOSE: To obtain an InGaN having good quality and crystallizability by growing an indium gallium nitride layer on a gallium nitride layer at a specific growth temperature using a nitrogen as a carrier gas of a material gas.
CONSTITUTION: By using a nitrogen as a carrier gas of a material gas, a decomposition of an InGaN can be controlled at a growth temperature of higher than 600 deg.C and even if some InN is decomposed, the InGaN with good quality can be obtained by supplying a large number of indium in the material gas. Also, by growing a buffer layer on a sapphire substrate at a low temperature before growing a GaN layer, a crystallizability of the GaN layer grown on the buffer layer is further improved and thus a crystallizability of the InGaN can be also improved. Therefore, since a semiconductor material stacked in a blue luminescent device can be formed in a double hetero structure, a blue laser diode can be implemented.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(11)特許出願公開番号

特開平6-196757

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51)Int.Cl.

識別記号

厅内整理番号

Fi

技術表示箇所

H O I L 33/00

C 7376-4M

21/205

29/205

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-106555

(22)出願日 平成5年(1993)5月7日

(31)優先権主張番号 特願平4-177520

(32)優先日 平4(1992)6月10日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先權主張番号 特願平4-321184

(32)優先日 平4(1992)11月4日

(33)優先權主張国 日本(JP)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)發明者 向井 孝志

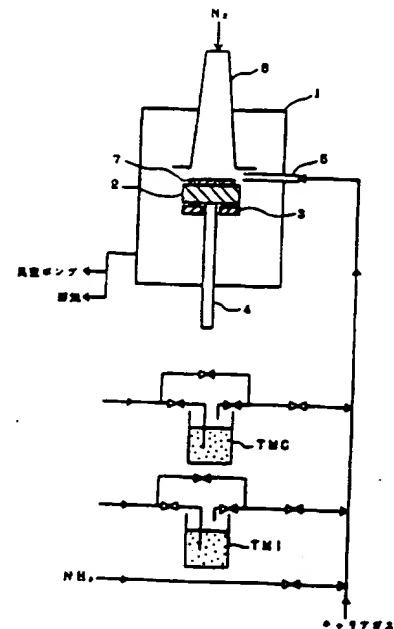
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化インジウムガリウム半導体の成長方法

(57) 【要約】

【目的】 高品質で結晶性に優れた窒化インジウムガリウム半導体の成長方法を提供する。

【構成】 原料ガスとして、ガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスとを用い、窒素をキャリアガスとして、600℃より高い温度で、窒化ガリウム層上に、窒化インジウムガリウム層を成長させる。



R009872

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料ガスとして、ガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスとを用いて、有機金属気相成長法により窒化インジウムガリウム半導体を成長させる方法において、

前記原料ガスのキャリアガスとして窒素を用い、600℃より高い成長温度で、窒化ガリウム層上に、窒化インジウムガリウム層を成長させることを特徴とする窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項2】 前記原料ガス中のガリウムに対するインジウムのモル比を0.1以上に調整することを特徴とする請求項1に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【請求項3】 前記窒化ガリウム層はそのガリウムの一部をアルミニウムで置換した窒化ガリウムアルミニウム層であることを特徴とする請求項1に記載の窒化インジウムガリウム半導体の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される窒化インジウムガリウム半導体の成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 青色ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウムガリウム(InGa_N)、窒化ガリウムアルミニウム(GaAlN)等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されており、その中でもInGa_Nはバンドギャップが2eV~3.4eVまでであるため非常に有望視されている。

【0003】 従来、有機金属気相成長法(以下MOCVD法という。)によりInGa_Nを成長させる場合、成長温度500℃~600℃の低温で、サファイア基板上に成長されていた。なぜなら、InNの融点はおおよそ500℃、GaNの融点はおおよそ1000℃であるため、600℃以上の高温でInGa_Nを成長させると、InGa_N中のInNの分解圧がおおよそ10気圧以上となり、InGa_Nがほとんど分解してしまい、形成されるものはGaのメタルとInのメタルの堆積物のみになってしまうからである。従って、従来InGa_Nを成長させようとする場合は成長温度を低温に保持しなければならなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このような条件の下で成長されたInGa_Nの結晶性は非常に悪く、例えば室温でフォトルミネッセンス測定を行っても、バンド間発光はほとんど見られず、深い準位からの発光がわずかに観測されるのみであり、青色発光が観測されたことはなかった。しかも、X線回折でInGa_Nのピークを検出しようとしてもほとんどピークは検出されず、その結晶

2

性は、単結晶というよりも、アモルファス状結晶に近いのが実状であった。

【0005】 青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等の青色発光デバイスを実現するためには、高品質で、かつ優れた結晶性を有するInGa_Nの実現が強く望まれている。よって、本発明はこの問題を解決するべくなされたものであり、その目的とするところは、高品質で結晶性に優れたInGa_Nの成長方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 我々は、InGa_NをMOCVD法で成長するにあたり、原料ガスのキャリアガスとして窒素を用い、600℃以上の高温で、しかも、従来のようにサファイア基板上ではなく、GaN層の上に成長させることにより、その結晶性が格段に向上することを新たに見だし本発明をなすに至った。

【0007】 即ち、本発明の成長方法は、原料ガスとして、ガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスとを用いて、有機金属気相成長法により窒化インジウムガリウム半導体を成長させる方法であって、前記原料ガスのキャリアガスとして窒素を用い、600℃より高い成長温度で、窒化ガリウム層上に、窒化インジウムガリウム層を成長させることを特徴とする。

【0008】 原料ガスには、Ga源としてトリメチルガリウム(TM_G)、トリエチルガリウム(TE_G)、窒素源としてアンモニア(NH₃)、ヒドラジン(N₂H₄)、インジウム源としてトリメチルインジウム(TM_I)、トリエチルインジウム(TE_I)等を好ましく用いることができる。

【0009】 さらに成長中に供給する原料ガス中のインジウム源のガスのインジウムのモル比は、ガリウム1に対し、好ましくは0.1以上、さらに好ましくは1.0以上に調整する。インジウムのモル比が0.1より少ないと、InGa_Nの混晶が特に多く、また結晶性が悪くなる傾向にある。なぜなら、本発明の成長方法は600℃より高い温度でInGa_Nを成長させるため、多少なりともInNの分解が発生する。従ってInNがGaN結晶中に入りにくくなるため、好ましくその分解分よりもインジウムを多く供給することによって、InNをGaNの結晶中に入れることができる。従って、インジウムのモル比は高温で成長するほど多くする方が好ましく、例えば、900℃前後の成長温度では、インジウムをガリウムの10~50倍程度供給することにより、X値を0.5未満とするIn_xGa_{1-x}Nを得ることができる。

【0010】 さらにまた、これらの原料ガスのキャリアガスとして窒素を使用することにより、InGa_N中のInNが分解して結晶格子中から出ていくのを抑制することができる。

【0011】 成長温度は600℃より高い温度であれば

3

よく、好ましくは700℃以上、900℃以下の範囲に調整する。600℃以下であると、Ga₂Nの結晶が成長しにくい。InGa₂Nの結晶ができにくく、できたとしても従来のように結晶性の悪いInGa₂Nとなる。また、900℃より高い温度であるとInNが分解しやすくなるため、InGa₂NがGa₂Nになりやすい傾向にある。

【0012】インジウムガスのモル比、成長温度は目的とするInGa₂Nのインジウムのモル比によって適宜変更できる。例えばInを多くしようとすれば650℃前後の低温で成長させるか、または原料ガスのInのモル比を多くすればよい。一方Gaを多くしようとするならば900℃前後の高温で成長させればよい。

【0013】

【作用】本発明の成長方法は、原料ガスのキャリアガスを窒素とすることにより、600℃より高い成長温度において、InGa₂Nの分解を抑制することができ、またInNが多少分解しても、原料ガス中のインジウムを多く供給することにより高品質なInGa₂Nを得ることができる。

【0014】さらに、従来ではサファイア基板の上にInGa₂N層を成長させていたが、サファイアとInGa₂Nとは格子定数不整合がおおよそ15%以上もあるため、得られた結晶の結晶性が悪くなると考えられる。一方、本発明ではGa₂N層の上に成長させることにより、その格子定数不整合を5%以下と小さくすることができるため、結晶性に優れたInGa₂Nを形成することができる。図2は本発明の一実施例により得られたInGa₂Nのフォトルミネッセンスのスペクトルであるが、それを顕著に表している。従来法では、InGa₂Nのフォトルミネッセンスの青色のスペクトルは全く測定できなかったが、本発明では明らかに結晶性が向上しているために450nmの青色領域に発光ピークが現れている。また、本発明の成長方法において、このGa₂NのGaの一部をAlで置換してもよく、技術範囲内である。

【0015】

【実施例】以下、図面を元に実施例で本発明の成長方法を詳説する。図1は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部と通じるガス系統図を示している。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコニカル石英チューブ、7は基板である。TMG、TMI等の有機金属化合物ソースは微量のバブリングガスによって気化され、メインガスであるキャリアガスによ

4

って反応容器内に供給される。

【0016】【実施例1】まず、よく洗浄したサファイア基板7をサセプター2にセットし、反応容器内を水素で十分置換する。

【0017】次に、石英ノズル5から水素を流しながらヒーター3で温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板7のクリーニングを行う。

【0018】続いて、温度を510℃まで下げ、石英ノズル5からアンモニア(NH₃) 4リットル/分と、キャリアガスとして水素を2リットル/分で流しながら、TMGを27×10⁻⁶モル/分流して1分間保持してGa₂Nバッファ層を約200オングストローム成長させる。この間、コニカル石英チューブ7からは水素を5リットル/分と、窒素を5リットル/分で流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。

【0019】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。温度が1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを54×10⁻⁶モル/分で流して30分間成長させ、Ga₂N層を2μm成長させる。

【0020】Ga₂N層成長後、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、TMGを2×10⁻⁶モル/分、TMIを20×10⁻⁶モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、InGa₂Nを60分間成長させる。なお、この間、コニカル石英チューブ7から供給するガスも窒素のみとし、10リットル/分で流し続ける。

【0021】成長後、反応容器からウエハーを取り出し、InGa₂N層に10mWのHe-Cdレーザーを照射して室温でフォトルミネッセンス測定を行うと、図2に示すように450nmにピークのある強い青色発光を示した。

【0022】さらに、InGa₂N層のX線ロックアップカーブを取ると、In_{0.25}Ga_{0.75}Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は8分であった。この8分という値は従来報告されている中では最小値であり、本発明の方法によるInGa₂Nの結晶性が非常に優れていることを示している。

【0023】【実施例2】実施例1において、Ga₂N層成長後、InGa₂Nを成長させる際に、TMIの流量を2×10⁻⁶モル/分にする他は同様にして、InGa₂Nを成長させる。このInGa₂NのX線ロックアップカーブを測定すると、In_{0.08}Ga_{0.92}Nの組成のところにピークが現れ、その半値幅は6分であった。

【0024】【実施例3】実施例1のバッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。温度が1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを54×10⁻⁶モル/分、TMAを6×10⁻⁶モル/分で流して30分間成長させ、Ga₂O₃Al₂O₃IN層を2μm成長させる他は実施例1と同様に

5

してGa0.9Al0.1N層の上にInGa_{0.25}N層を成長させた。その結果、得られたInGa_{0.25}N層のX線ロックアップカーブは、同じくIn0.25Ga0.75Nの組成を示すところにピークを有しており、その半値幅は8分であった。

【0025】【比較例】実施例と同様にして、サファイア基板をクリーニングした後、800℃にして、キャリアガスとして水素を2リットル/分、TMGを2×10⁻⁶モル/分、TMIを20×10⁻⁶モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、InGa_{0.25}Nをサファイア基板の上に60分間成長させる。なお、この間、コニカル石英チューブ7からは窒素5リットル/分、水素5リットル/分で流し続ける。

【0026】以上のようにして成長したInGa_{0.25}Nのフォトルミネッセンス測定を同様にして行った結果を図3に示す。この図を見ても分かるように、このInGa_{0.25}Nの結晶は550nmの深い準位の発光が支配的である。しかも、この発光センターは一般に窒素の空孔と考えられており、InGa_{0.25}Nは成長していないことが明らかである。従って、この結果を見る限り、成長中にInNの形でほとんどのInGa_{0.25}Nが分解し、Ga_{0.25}Nの形で少しだけ成長しているように見受けられる。

【0027】このことを確かめるために同様にしてX線ロックアップカーブを測定したところ、その半値幅は約1度近くあり、またピーク位置はGa_{0.25}Nの所にあり、結晶はInGa_{0.25}Nではなく、Ga_{0.25}Nがアモルファス状になっ

6

ていることが判明した。

【0028】

【発明の効果】本発明の成長方法によると従来では不可能であったInGa_{0.25}N層の単結晶を成長させることができる。また、Ga_{0.25}N層を成長させる前にサファイア基板上に低温でバッファ層を成長させることにより、その上に成長させるGa_{0.25}N層の結晶性がさらに向上するため、InGa_{0.25}Nの結晶性もよくすることができる。

【0029】このように本発明の成長方法は、将来開発される青色発光デバイスに積層される半導体材料をダブルヘテロ構造にできるため、青色レーザーダイオードが実現可能となり、その産業上の利用価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法の一実施例に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

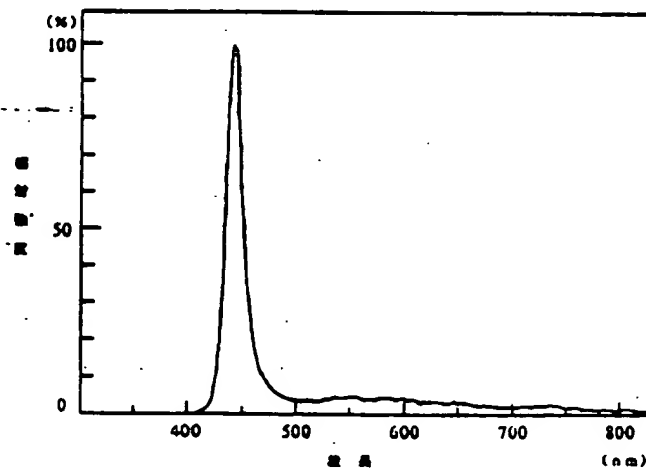
【図2】 本発明の一実施例により形成されたInGa_{0.25}Nのフォトルミネッセンスを測定した図。

【図3】 従来法により形成されたInGa_{0.25}Nのフォトルミネッセンスを測定した図。

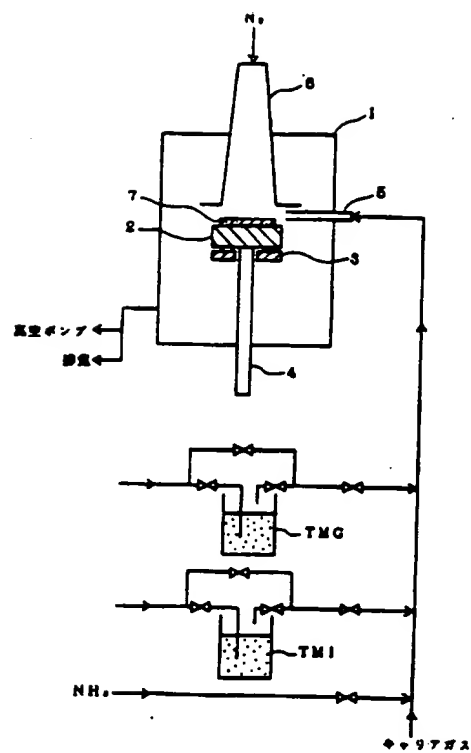
【符号の説明】

- | | |
|-------------|------------------|
| 1.....反応容器 | 2.....サセプター |
| 3.....ヒーター | 4.....制御軸 |
| 5.....石英ノズル | 6.....コニカル石英チューブ |
| 7.....基板 | |

【図2】



〔図1〕



〔図3〕

